

Beschreibung

 β -Isoindigofarbmittel

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue organische Pigmente und Farbstoffe.

Auf dem Gebiet der Farbmittel besteht eine ständige Marktnachfrage nach neuen Farbnuancen, die hohe Migrations- und Lichtechtheiten, gute Wärmestabilitäten und eine hohe Färbekraft, sowie im Falle von Pigmenten zusätzlich hohe

- 10 Lösungsmittlechtheiten aufweisen.

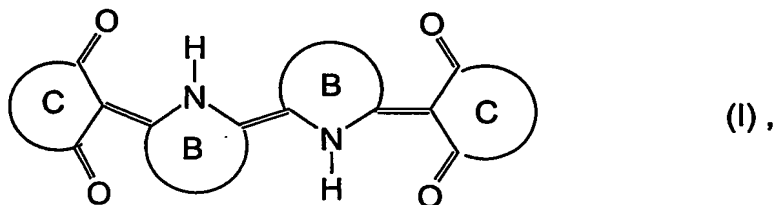
US 2,254,354 beschreibt β -Isoindigoverbindungen, die mit einem cyclischen Rest, der mindestens eine Gruppe $=CH_2-CO-$ enthält, substituiert sind. Die dort genannten Verbindungen sind jedoch trübe.

15

Es bestand die Aufgabe, verbesserte β -Isoindigopigmente bereitzustellen, die neben den oben genannten pigmentären Eigenschaften eine höhere Reinheit und Brillanz als die im Stand der Technik aufweisen.

- 20 Es wurde gefunden, dass diese Aufgabe überraschenderweise durch Verbindungen der Formel (I) gelöst wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



25

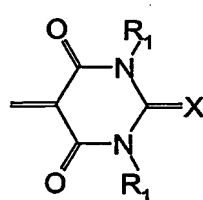
wobei C eine alicyclische oder heterocyclische Gruppe mit C_{2v} -Symmetrie bedeutet,

und B für ortho-C₆-C₁₈-Arylen steht.

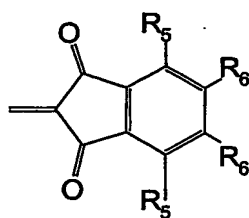
Vorzugsweise sind die Verbindungen der Formel (I) symmetrisch, d.h. die Gruppen B sind jeweils gleich, und die Gruppen C sind jeweils gleich.

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel (I), worin B ortho-Phenylene oder 2,3-Naphthylen ist.

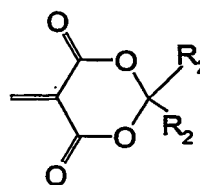
Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der allgemeinen Formel (I) worin der Ring C einem Ringsystem mit C_{2v} -Symmetrie der Formeln (a) bis (d) entspricht,



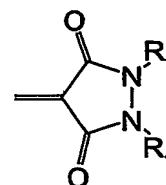
(a)



(b)



(c)



(d)

wobei R_1 und R_2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_{25} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, C_6 - C_{24} -Aryl, C_1 - C_{25} -Alkyl- $(C_6$ - $C_{10})$ -aryl, einen heteroaromatischen Rest mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S, $-(CH_2)_n-COR_3$ oder $-(CH_2)_m-OR_4$, stehen,

worin R_3 für Hydroxy, unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach mit Hydroxy oder Amino substituiertes C_1 - C_{25} -Alkoxy, C_1 - C_{25} -Alkylamino, Di- $(C_1$ - C_{25} -alkyl)-amino, C_1 - C_{25} -Alkyl- C_6 - C_{24} -aryl-amino, $(C_6$ - C_{24} -Aryl)-amino, Di- $(C_6$ - C_{24} -Aryl)-amino oder C_2 - C_{24} -Alkenyloxy steht,

und R_4 für Wasserstoff oder $-CO-(C_1$ - C_{25} -Alkyl) steht, und n und m unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 6, bevorzugt 1 bis 4, stehen, und worin in R_1 , R_2 , R_3 und R_4 eine C-C-Einheit auch durch eine Ethereinheit C-O-C ersetzt sein kann,

und X für =O, =S oder =NR₂ steht,

und R_5 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, CN, R_1 , OR_1 , SR_1 , NR_1R_2 , NO_2 , $SO_2(OR_1)$, SO_2R_1 , $SO_2NR_1R_2$ oder $PO_2(OR_1)$ bedeuten.

Der Begriff der C_{2v} -Symmetrie ist in der Fachliteratur beschrieben.

Die Substituenten C in Verbindungen der Formel (I) besitzen als C_{2v} -symmetrische Moleküle die Symmetrieelemente der Identität, eine C_2 -Achse und zwei orthogonal zueinander stehende Spiegelebenen, deren Schnittgerade die C_2 -Achse ergibt.

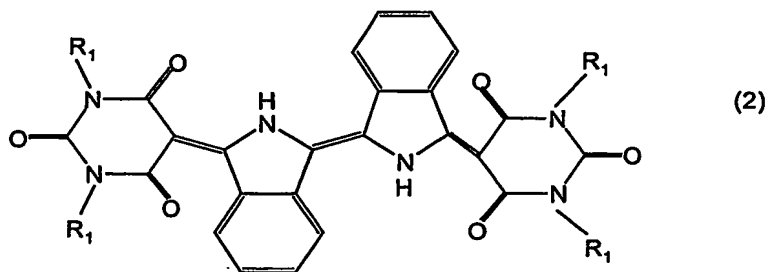
- 5 R_1 und R_2 sind besonders bevorzugt Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, Benzyl, Pyridyl, Pyrrol, Thienyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyrimidyl, Hydroxycarbonyl- C_0 - C_{18} -alkyl, C_1 - C_{18} -Alkoxycarbonyl- C_0 - C_{18} -alkyl, Aminocarbonyl- C_0 - C_{18} -alkyl, C_1 - C_{18} -Alkylaminocarbonyl- C_0 - C_{18} -alkyl, C_6 - C_{10} -Arylaminocarbonyl- C_0 - C_{18} -alkyl, Di(C_1 - C_{18} -alkyl)-aminocarbonyl- C_0 - C_{18} -alkyl,
- 10 C_1 - C_{18} -Alkyl- C_6 - C_{10} -arylaminocarbonyl- C_0 - C_{18} -alkyl und Di(C_6 - C_{10} -aryl)-aminocarbonyl- C_0 - C_{18} -alkyl.

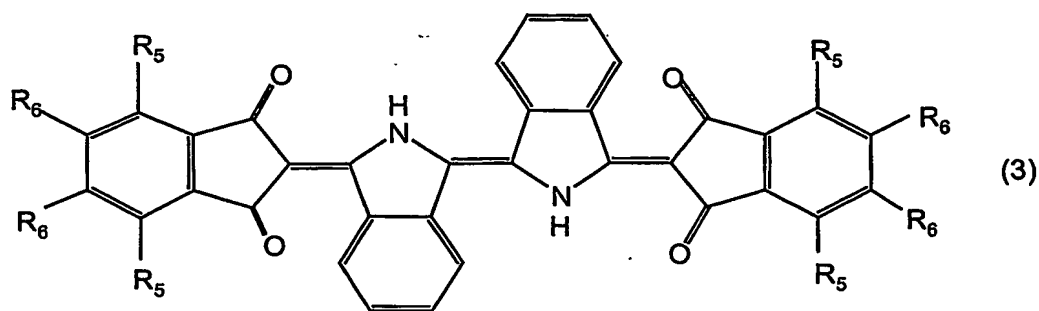
- R_3 ist besonders bevorzugt Hydroxy, C_1 - C_{18} -Alkoxy, C_1 - C_{18} -Alkylamino, Di(C_1 - C_{18} -alkyl)-amino, Benzylamino, C_6 - C_{10} -Arylamino, Di(C_6 - C_{10} -aryl)-amino oder (C_2 - C_{18})-
- 15 Alkenyloxy.

- R_5 und R_6 sind besonders bevorzugt Wasserstoff, Cl, Br, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, Benzyl, C_6 - C_{10} -Aryl, Pyridyl, Pyrrol, Thienyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyrimidyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy, C_6 - C_{10} -Aryloxy, C_1 - C_{18} -Alkylthio, C_6 - C_{10} -Arylthio, C_1 - C_{18} -Alkylamino, C_6 - C_{10} -Arylamino, Di(C_1 - C_{18} -alkyl)-amino, C_1 - C_{18} -Alkyl- C_6 - C_{10} -arylaminocarbonyl- C_0 - C_{18} -alkyl, Di(C_6 - C_{10} -aryl)-amino, SO_3H , C_1 - C_{18} -Alkoxysulfonyl, C_1 - C_{18} -Alkylsulfonyl und Di(C_1 - C_{18} -alkyl)-aminosulfonyl.
- 20

Von besonderem Interesse sind die Verbindungen der Formel (2) und (3)

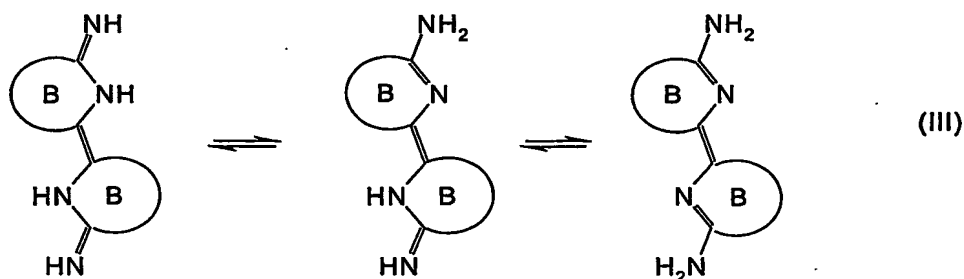
25





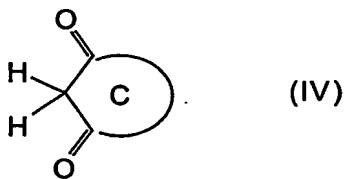
worin R_1 , R_5 und R_6 die vorstehenden Bedeutungen haben.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) durch Kondensation einer Verbindung der Formel (III),



10

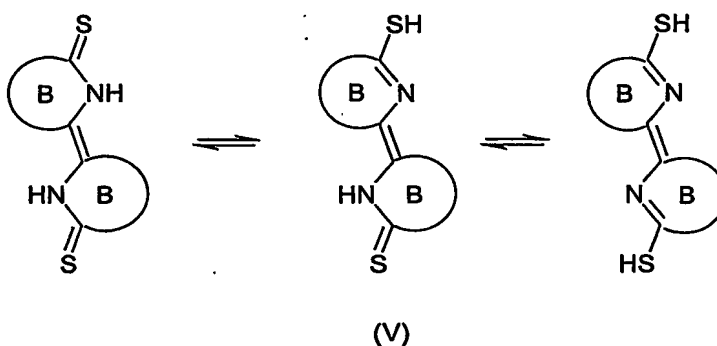
mit mindestens 2 Molequivalenten einer cyclischen Verbindung der Formel (IV),



- 15 Zweckmäßigerweise erfolgt die Umsetzung bei einer Temperatur von 10 bis 250°C, bevorzugt 100 bis 200°C, vorzugsweise in einem hochsiedenden Lösemittel, wie N-Methyl-pyrrolidon, Propylenglykol, 2-Phenoxyethanol, Chlorbenzol, 1,2-Dichlorbenzol, 1-Chlornaphthalin, N,N-Dimethylanilin, sowie gegebenenfalls in Gegenwart einer organischen Säure, wie z.B. Ameisensäure,

Essigsäure und Propionsäure, oder in Gegenwart einer anorganischen Säure, wie z.B. Schwefelsäure, Salzsäure und Phosphorsäure.

- Die Verbindungen der allgemeinen Formel (III) können nach einem an sich bekannten Verfahren (R.P. Smirnov et al, Izv. Vysshikh, Uchebn.Zavednii, Khim. i Khim. Tekhnol. 1963, 6, 1022-4) durch Umsetzung von [1,1']Biisoindolylden-3,3'-dithionen der Formel (V) mit konzentrierter wässriger Ammoniaklösung im Autoklav in Gegenwart von Natriumnitrit bei 110°C erhalten werden.



10

- Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden zum Einfärben oder Pigmentieren von organischen oder anorganischen, hoch- oder niedermolekularen, insbesondere hochmolekularen organischen Materialien verwendet.

15

- Je nach Art ihrer Substituenten und des zu färbenden hochmolekularen organischen Materials können die erfindungsgemäßen Verbindungen als polymerlösliche Farbstoffe oder als Pigmente verwendet werden. Im letzteren Fall ist es vorteilhaft, die bei der Synthese anfallenden Produkte (Rohpigmente) durch Nachbehandlung in organischen Lösungsmitteln, in denen die Pigmente selbst nicht gelöst werden, und bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise bei 60 bis 200°C, insbesondere bei 70 bis 150°C, vorzugsweise bei 75 bis 100°C, in eine feindisperse Form mit oft weiter verbesserten Pigmenteigenschaften zu überführen. Die Nachbehandlung wird vorzugsweise mit einer Mahl- oder Knetoperation kombiniert.

20

25

- Die erfindungsgemäßen Farbmittel eignen sich ausgezeichnet zum Färben von hochmolekularen Materialien, die organischer oder anorganischer Natur sein können, und Kunststoffe und/oder Naturstoffe bedeuten. Es kann sich zum Beispiel um Naturharze, trocknende Öle, Kautschuk oder Casein handeln. Es kann
- 5 sich aber auch um abgewandelte Naturstoffe handeln, wie beispielsweise Chlorkautschuk, ölmodifizierte Alkydharze, Viskose, Cellulosederivate, wie Celluloseester oder Celluloseether, und insbesondere um vollsynthetische organische Polymere (Kunststoffe), die durch Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition erhalten werden können. Aus der Klasse der durch
- 10 Polymerisation hergestellten Kunststoffe seien besonders folgende genannt: Polyolefine, wie zum Beispiel Polyethylen, Polypropylen, Polyisobutylen, und substituierte Polyolefine, wie beispielsweise Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylacetale, Polyacrylnitril, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Polyacrylsäure- und Polymethacrylsäureester oder
- 15 Polybutadien, sowie Copolymerisate davon.
- Aus der Klasse der durch Polyaddition und Polykondensation hergestellten Kunststoffe seien genannt: Polyester, Polyamide, Polyimide, Polycarbonate, Polyurethane, Polyether, Polyacetale, sowie die Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Phenolen (Phenoplaste) und die Kondensationsprodukte von
- 20 Formaldehyd mit Harnstoff, Thioharnstoff und Melamin (Aminoplaste). Weiterhin kann es sich auch um Silikone oder Silikonharze handeln.

- Solche hochmolekularen Materialien können einzeln oder in Gemischen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen vorliegen. Sie
- 25 können auch in Form ihrer Monomeren oder im polymerisierten Zustand in gelöster Form als Filmbildner oder Bindemittel für Lacke oder Druckfarben vorliegen, wie Leinölfirnis, Nitrocellulose, Alkydharze, Melaminharze und Formaldehydharze oder Acrylharze.
- 30 Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich demzufolge als Farbmittel in Anstrichfarben auf öliger oder wässriger Grundlage, in Lacken verschiedener Art, Tarnfarben, zum Spinnfärben, zum Massefärben oder Pigmentieren von Kunststoffen, in Druckfarben für das graphische Gewerbe, wie zum Beispiel im

Papier-, Textil- oder Dekorationsdruck, und in der Papiermassefärbung, zur Herstellung von Tinten, Ink-Jet Tinten auf wässriger oder nichtwässriger Basis, Mikroemulsionstinten und Tinten, die nach dem Hot-melt Verfahren arbeiten.

- 5 Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind auch geeignet als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie beispielsweise Ein- oder Zweikomponentenpulvertönern (auch Ein- oder Zweikomponenten-Entwickler genannt), Magnettoner, Flüssigtoner, Polymerisationstoner sowie Spezialtoner. Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und
- 10 Polykondensationsharze, wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im Nachhinein mit diesen Zusätzen modifiziert werden.

15

Des weiteren sind die erfindungsgemäßen Verbindungen geeignet als Farbmittel in Pulver und Pulverlacken, insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühbaren Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial,

- 20 Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen.

Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit

25 carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt. Typische Härterkomponenten (in Abhängigkeit vom Harzsystem) sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole sowie Dicyandiamid und deren Abkömmlinge, verkappte Isocyanate, Bisacylurethane, Phenol- und Melaminharze, Triglycidylisocyanurate, Oxazoline und Dicarbonsäuren.

30

Außerdem sind die erfindungsgemäßen Verbindungen als Farbmittel in Ink-Jet Tinten auf wässriger und nichtwässriger Basis sowie in solchen Tinten, die nach dem hot-melt-Verfahren arbeiten, geeignet.

Ink-Jet-Tinten enthalten im allgemeinen insgesamt 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, (trocken gerechnet) einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen.

- 5 Mikroemulsionstinten basieren auf organischen Lösemitteln, Wasser und ggf. einer zusätzlichen hydrotropen Substanz (Grenzflächenvermittler).
Mikroemulsionstinten enthalten im allgemeinen 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen, 5 bis 99 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 94,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel
- 10 und/oder hydrotrope Verbindung.
"Solvent based" Ink-Jet-Tinten enthalten vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-% einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen, 85 bis 99,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindungen.
Hot-Melt-Tinten basieren meist auf Wachsen, Fettsäuren, Fettalkoholen oder
- 15 Sulfonamiden, die bei Raumtemperatur fest sind und bei Erwärmen flüssig werden, wobei der bevorzugte Schmelzbereich zwischen ca. 60°C und ca. 140°C liegt. Hot-Melt Ink-Jet-Tinten bestehen z.B. im wesentlichen aus 20 bis 90 Gew.-% Wachs und 1 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen. Weiterhin können 0 bis 20 Gew.-% eines zusätzlichen Polymers
- 20 (als "Farbstofflöser"), 0 bis 5 Gew.-% Dispergierhilfsmittel, 0 bis 20 Gew.-% Viskositätsveränderer, 0 bis 20 Gew.-% Plastifizierer, 0 bis 10 Gew.-% Klebrigkeitszusatz, 0 bis 10 Gew.-% Transparenzstabilisator (verhindert z.B. Kristallisation der Wachse) sowie 0 bis 2 Gew.-% Antioxidans enthalten sein.
- 25 Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Farbmittel auch für Farbfilter, sowohl für die additive wie auch für die subtraktive Farberzeugung, sowie als Farbmittel für elektronische Tinten („electronic inks" bzw. „e-inks") oder „electronic paper" („e-paper") geeignet.
- 30 Bei der Herstellung sogenannter Farbfilter, sowohl reflektierender wie durchsichtiger Farbfilter, werden Pigmente in Form einer Paste oder als pigmentierte Photoresists in geeigneten Bindemitteln (Acrylate, Acrylester, Polyimide, Polyvinylalkohole, Epoxide, Polyester, Melamine, Gelantine, Caseine)

auf die jeweiligen LCD-Bauteilen (z. B. TFT-LCD= Thin Film Transistor Liquid Crystal Displays oder z.B. ((S) TN-LCD = (Super) Twisted Nematic-LCD) aufgebracht. Neben einer hohen Thermostabilität ist für eine stabile Paste bzw. einem pigmentierten Photoresist auch eine hohe Pigmentreinheit Voraussetzung.

5

Darüber hinaus können die pigmentierten Color Filter auch durch Ink Jet-Druckverfahren oder andere geeignete Druckverfahren aufgebracht werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft überdies die Verwendung der
10 erfindungsgemäßen Farbmittel in optischen Schichten für die optische Datenspeicherung, bevorzugt für die optische Datenspeicherung, bei der ein Laser zum Schreiben der Daten verwendet wird. Die für diese Anwendung notwendige Löslichkeit der Farbmittel im Anwendungsmedium kann durch die Art und Anzahl der Substituenten eingestellt werden.

15

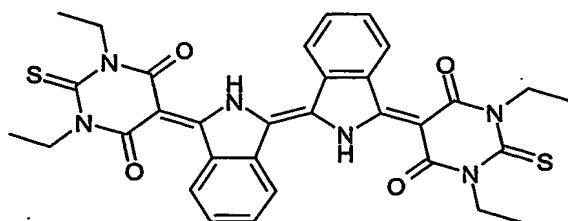
Des weiteren eignen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen als Farbmittel in Kosmetik, zur Einfärbung von Saatgut und zur Einfärbung von Mineralölen, Schmierfetten und Wachsen.

20 Je nach Art der Substituenten der erfindungsgemäßen Verbindungen, zeichnen sich die erhaltenen Färbungen durch gute Hitze-, Licht- und Wetterechtheit, Chemikalienbeständigkeit und die sehr guten applikatorischen Eigenschaften, z.B. Kristallisierbarkeit und Dispergierbarkeit und insbesondere durch ihre Migrier-, Ausblüh-, Überlackier- und Lösungsmittelbarkeit aus. Die als polymerlösliche
25 Farbstoffe eingesetzten Verbindungen weisen naturgemäß nur eine geringe oder eingeschränkte Lösungsmittelbarkeit auf.

Einen weiteren Erfindungsgegenstand bildet eine Zusammensetzung, enthaltend ein organisches oder anorganisches, hochmolekulares oder niedermolekulares, insbesondere hochmolekulares organisches Material, und mindestens eine
30 erfindungsgemäße Verbindung in einer färberisch wirksamen Menge, in der Regel im Bereich von 0,005 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das organische oder anorganische Material.

Beispiel 1: 3,3'-Bis-(1,3-diethyl-2-thio-4,6-dioxo-tetrahydropyrimidin-5-yliden)-
[1,1']biisoindolylden

10 g [1,1']Biisoindolylden-3,3'-diimin und 23,1 g 1,3-Diethyl-2-thiobarbitursäure
werden in einer Mischung aus 100 ml NMP und 100 ml Eisessig 4 Stunden bei
5 155°C gerührt. Die Suspension wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert,
mit Ethanol, dann Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 21,3 g
(88 %) eines metallisch grünen Pulvers einer Verbindung folgender Formel
erhalten



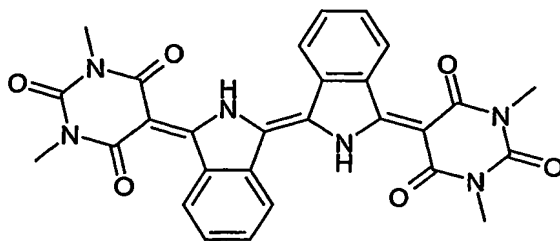
10

Schmelzpunkt: >300°C

H-NMR (D₂SO₄): 8.05 (d, 2H), 7.80 (d, 2H), 7.54 (t, 2H), 7.33 (t, 2H), 3.95 (s, breit, 8H), 0.95 (t, 12H).

15 Beispiel 2: 3,3'-Bis-(1,3-dimethyl-2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin-5-yliden)-
[1,1']biisoindolylden

10 g [1,1']Biisoindolylden-3,3'-diimin und 18,1 g 1,3-Dimethylbarbitursäure werden
in einer Mischung aus 160 ml NMP und 40 ml Eisessig 5 Stunden am Rückfluss
gerührt. Die Suspension wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert, mit
20 Ethanol, dann Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 14,5 g
(70 %) eines nahezu schwarzen Pulvers einer Verbindung folgender Formel
erhalten



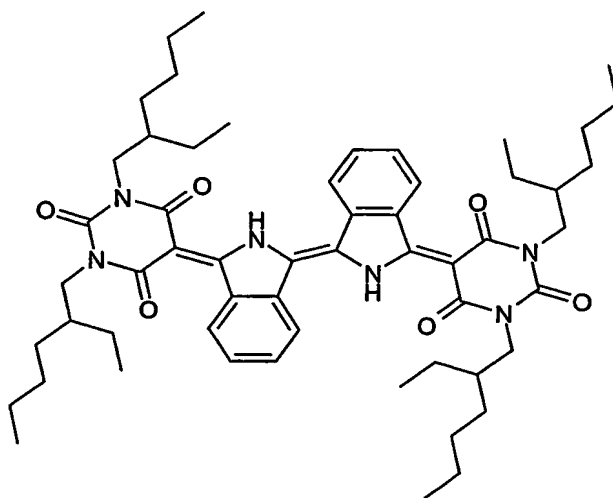
25

Schmelzpunkt: > 300°C

MS (m/e): 539 [M+H]⁺, 561 [M+Na]⁺

5 Beispiel 3: 3,3'-Bis-(1,3-bis-(2-ethylhexyl)-2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin-5-yliden)-[1,1']biisoindolyliden

10 g [1,1']Biisoindolyliden-3,3'-diimin und 40,9 g 1,3-Bis-(2-ethylhexyl)-barbitursäure werden in einer Mischung aus 100 ml NMP und 100 ml Eisessig 4 Stunden bei 155°C gerührt. Die Suspension wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert, mit Ethanol, dann Wasser gewaschen und bei 60°C
10 getrocknet. Es werden 28,8 g (80 %) eines violetten Pulvers einer Verbindung folgender Formel erhalten



15 Schmelzbereich: 198-206°C

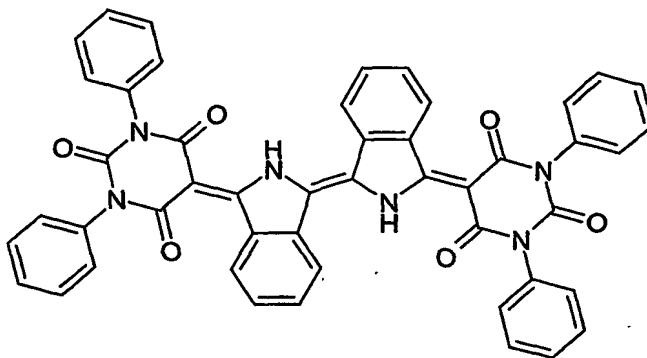
MALDI (m/e, Negativmodus): 930 [M-H]⁻

H-NMR (CDCl₃): 15.14 (s, 2H), 9.62 (d, 2H), 8.43 (d, 2H), 7.88 (t, 2H), 7.71 (t, 2H), 4.04 (m, 8H), 1.94 (m, 4H), 1.35 (m, 32H), 1.14 (m, 24H)

20 Beispiel 4: 3,3'-Bis-(1,3-diphenyl-2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin-5-yliden)-[1,1']biisoindolyliden

19,4 g [1,1']Biisoindolyliden-3,3'-diimin und 50,0 g 1,3-Diphenylbarbitursäure werden in einer Mischung aus 230 ml NMP und 350 ml Eisessig 6 Stunden am Rückfluss gerührt. Die Suspension wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur

filtriert, mit Ethanol, dann Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 48,1 g (82 %) eines violetten Pulvers einer Verbindung folgender Formel erhalten



5 Schmelzpunkt: >300°C

MS (m/e): 787 [M+H]⁺, 809 [M+Na]⁺

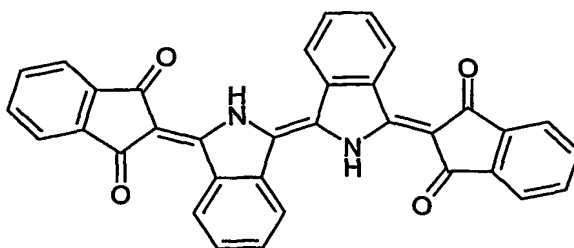
H-NMR (D₂SO₄): 7.63 (d, 2H), 7.27 (d, 2H), 7.14 (t, 2H), 6.97 (t, 2H), 6.82 (m, 12H), 6.65 (d, 8H).

10 Beispiel 5: 3,3'-Bis-(1,3-dioxindan-2-yliden)-[1,1']biisoindolylden

10,0 g [1,1']Biisoindolylden-3,3'-diimin und 16,9 g 1,3-Dioxindan werden in einer Mischung aus 100 ml NMP und 100 ml Eisessig 6 Stunden am Rückfluss gerührt.

Die Suspension wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert, mit einem Gemisch aus NMP und Eisessig (1:1), anschließend Ethanol, dann Wasser

15 gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 10,8 g (54 %) eines schwarzen Pulvers einer Verbindung folgender Formel erhalten

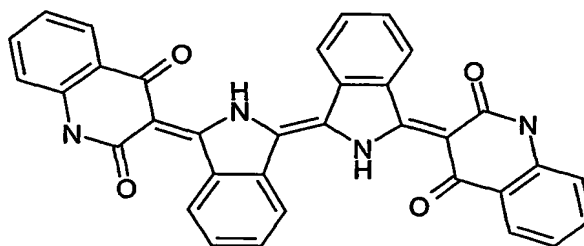


20 Schmelzpunkt: >300°C

MS (m/e): 519 [M+H]⁺

Vergleichsbeispiel 1: 3,3'-Bis-(2,4-dioxo-1,4-dihydro-2H-chinolin-3-yliden)-[1,1']biisoindolylden

5,0 g [1,1']Biisoindolylden-3,3'-diimin und 14,9 g 1H-Chinolin-2,4-dion werden in einer Mischung aus 90 ml NMP und 10 ml Eisessig 6 Stunden am Rückfluss gerührt. Die Suspension wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert, mit Ethanol, dann Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 6,2 g (59 %) eines nahezu schwarzen Pulvers einer Verbindung folgender Formel erhalten



10

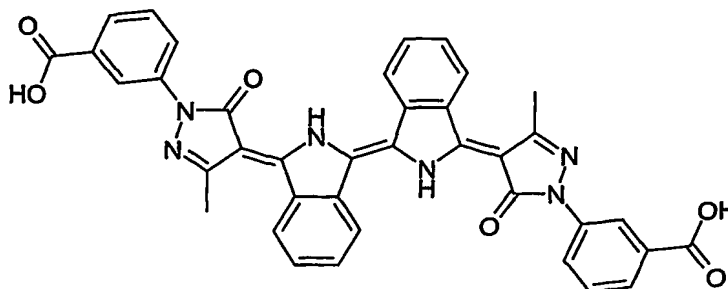
Schmelzpunkt: >300°C

MALDI (m/e): 547 [M-H]⁻

Vergleichsbeispiel 2: 3,3'-Bis-(3-methyl-5-oxo-1-(3-carboxyphenyl)-1,5-dihydropyrazol-4-yliden)-[1,1']biisoindolylden

15

10,0 g [1,1']Biisoindolylden-3,3'-diimin und 25,3 g 3-Methyl-1-(3-carboxyphenyl)-2-pyrazolin-5-on werden in einer Mischung aus 160 ml NMP und 40 ml Eisessig 5 Stunden am Rückfluss gerührt. Die Suspension wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert, mit Ethanol, dann Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 21,7 g (85 %) eines bräunlich schwarzen Pulvers einer Verbindung folgender Formel erhalten



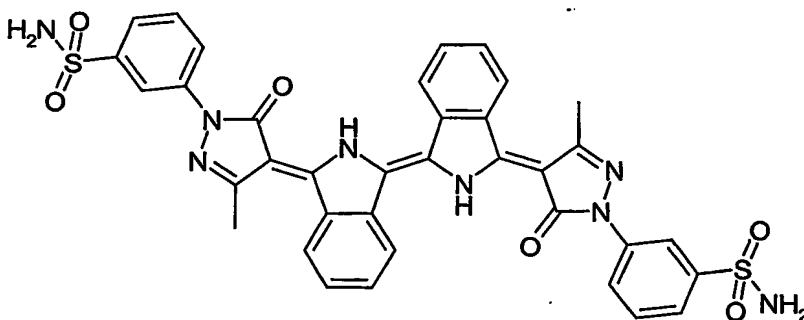
20

Schmelzpunkt: >300°C

MS (m/e): 661 [M-H]⁻

Vergleichsbeispiel 3: 3,3'-Bis-(3-methyl-5-oxo-1-(3-sulfamoylphenyl)-1,5-dihydropyrazol-4-yliden)-[1,1']biisoindolyliden

10,0 g [1,1']Biisoindolyliden-3,3'-diimin und 29,4 g 3-Methyl-1-(3-sulfamoyl)-2-pyrazolin-5-on werden in einer Mischung aus 240 ml NMP und 60 ml Eisessig 3 Stunden am Rückfluss gerührt. Die Suspension wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert, mit Ethanol, dann Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 26,7 g (95 %) eines bräunlich schwarzen Pulvers einer Verbindung folgender Formel erhalten



Schmelzpunkt: >300°C
MALDI (m/e): 731 [M-H]⁻

Anwendungsbeispiele

- Zur Beurteilung der Eigenschaften der nach der Erfindung hergestellten Pigmente auf dem Lacksektor wurden aus der Vielzahl der bekannten Lacke ein aromatenhaltiger Alkydmelaminharzlack (AM) auf Basis eines mittelöligen Alkydharzes und eines butanolveretherten Melaminharzes, sowie ein aromatenfreier lufttrocknender Alkydharzlack (LA) auf Basis eines langöligen Sojaalkydhharzes ausgewählt.

Zur Beurteilung der Eigenschaften der erfindungsgemäßen polymerlöslichen Farbstoffe wurden glasklares Polystyrol, Polycarbonat oder Polyester als einzufärbende Kunststoffe ausgewählt. Die Herstellung von Prüfkörpern erfolgte durch Spritzgießen.

5

Anwendungsbeispiel 1:

Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 1 in LA-Lack ergibt farbstarke, im Vollton deckend schwarze, in der Aufhellung rotstichig blaue Lackierungen.

10

Anwendungsbeispiel 2:

Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 2 in LA-Lack ergibt farbstarke, im Vollton deckend schwarze, in der Aufhellung rotstichig violette Lackierungen.

Anwendungsbeispiel 3:

15

Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 3 in Polystyrol ergibt im Vollton und in der Aufhellung reine und farbstarke violette Prüfkörper.

Anwendungsbeispiel 4:

20

Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 3 in Polyethylenterephthalat ergibt im Vollton und in der Aufhellung reine und farbstarke violette Prüfkörper.

Anwendungsbeispiel 5:

25

Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 4 in AM-Lack ergibt reine und farbstarke, im Vollton dunkle violette, in der Aufhellung rotstichig violette Lackierungen.

Anwendungsbeispiel 6:

30

Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 4 in Polycarbonat ergibt im Vollton und in der Aufhellung farbstarke, rotstichig violette Prüfkörper, mit roter Fluoreszenz im Vollton.

Anwendungsvergleichsbeispiel 1:

Eine Applikation des Pigments aus Vergleichsbeispiel 1 in AM-Lack ergibt im Vollton deckend schwarze, in der Aufhellung blautichig violette Lackierungen, die bedeutend trüber sind als die mit Verbindungen der Beispiele 1 bis 5.

5

Anwendungsvergleichsbeispiel 2:

Eine Applikation des Pigments aus Vergleichsbeispiel 2 in AM-Lack ergibt im Vollton deckend schwarze, in der Aufhellung violette Lackierungen, die bedeutend trüber sind als die mit Verbindungen der Beispiele 1 bis 5.

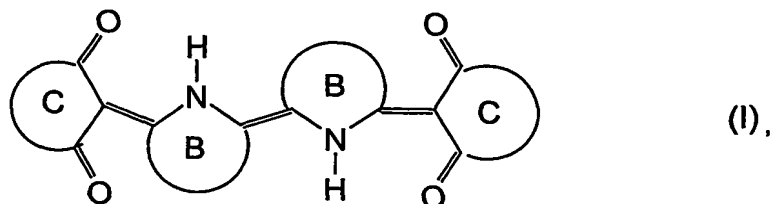
10

Anwendungsvergleichsbeispiel 3:

Eine Applikation des Pigments aus Vergleichsbeispiel 2 in AM-Lack ergibt farbstärke, im Vollton deckend schwarze, in der Aufhellung blaue Lackierungen, die bedeutend trüber sind als die mit Verbindungen der Beispiele 1 bis 5.

Patentansprüche:

1) Verbindung der allgemeinen Formel (I)



5

wobei C eine alicyclische oder heterocyclische Gruppe mit C_{2v} -Symmetrie bedeutet,

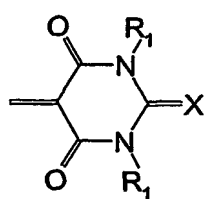
und B für ortho- C_6 - C_{18} -Arylen steht.

10

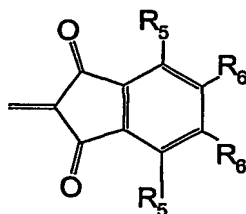
2) Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass B ortho-Phenylen oder 2,3-Naphthylen ist.

3) Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der

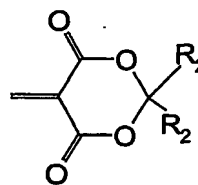
15 Ring C einem Ringsystem der Formeln (a) bis (d) entspricht,



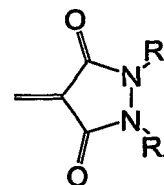
(a)



(b)



(c)



(d)

wobei R_1 und R_2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_{25} -Alkyl, C_5 - C_{12} -

20 Cycloalkyl, C_6 - C_{24} -Aryl, C_1 - C_{25} -Alkyl- $(C_6$ - $C_{10})$ -aryl, einen heteroaromatischen Rest mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S, $-(CH_2)_n-COR_3$ oder $-(CH_2)_m-OR_4$, stehen,

worin R_3 für Hydroxy, unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach mit Hydroxy oder Amino substituiertes C_1 - C_{25} -Alkoxy, C_1 - C_{25} -Alkylamino, Di- $(C_1$ - C_{25} -alkyl)-amino,

25 C_1 - C_{25} -Alkyl- C_6 - C_{24} -aryl-amino, $(C_6$ - C_{24} -Aryl)-amino, Di- $(C_6$ - C_{24} -Aryl)-amino oder

C₂-C₂₄-Alkenyloxy steht,

und R₄ für Wasserstoff oder -CO-(C₁-C₂₅-Alkyl) steht, und n und m unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 6, bevorzugt 1 bis 4, stehen, und worin in R₁, R₂, R₃ und R₄ eine C-C-Einheit auch durch eine Ethereinheit C-O-C ersetzt

5 sein kann,

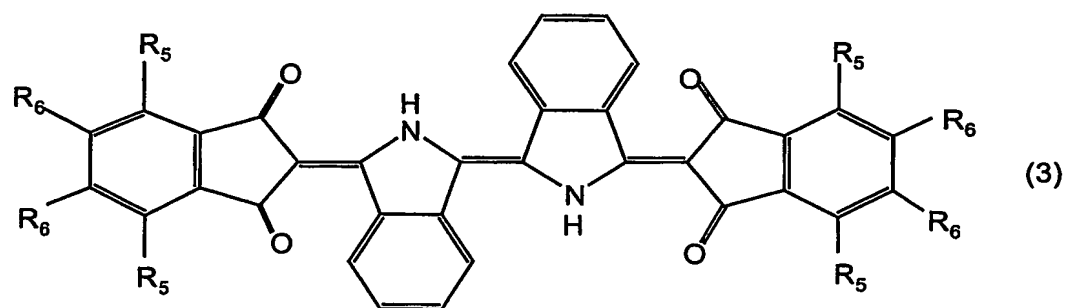
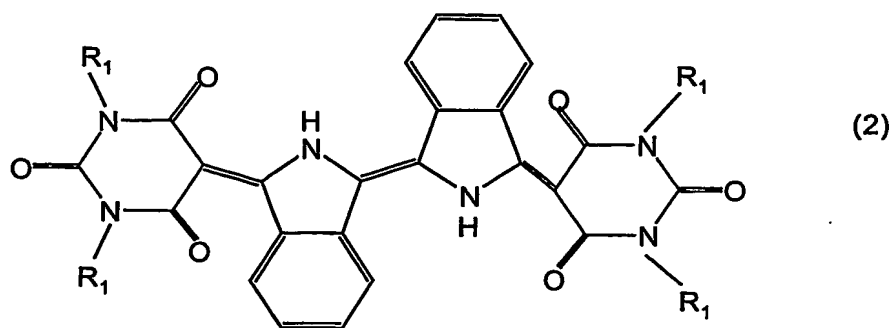
und X für =O, =S oder =NR₂ steht,

und R₅ und R₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, CN, R₁, OR₁, SR₁, NR₁R₂, NO₂, SO₂(OR₁), SO₂R₁, SO₂NR₁R₂ oder PO₂(OR₁) bedeuten.

- 10 4) Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R₁ und R₂ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, Benzyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₀-Aryl, Pyridyl, Pyrrol, Thienyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyrimidyl, Hydroxycarbonyl-C₀-C₁₈-alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxycarbonyl-C₀-C₁₈-alkyl, Aminocarbonyl-C₀-C₁₈-alkyl, C₁-C₁₈-Alkylaminocarbonyl-C₀-C₁₈-alkyl, C₆-C₁₀-Arylaminocarbonyl-C₀-C₁₈-alkyl, Di(C₁-C₁₈-alkyl)-aminocarbonyl-C₀-C₁₈-alkyl, C₁-C₁₈-Alkyl-C₆-C₁₀-arylaminocarbonyl-C₀-C₁₈-alkyl oder Di(C₆-C₁₀-aryl)-aminocarbonyl-C₀-C₁₈-alkyl bedeuten.

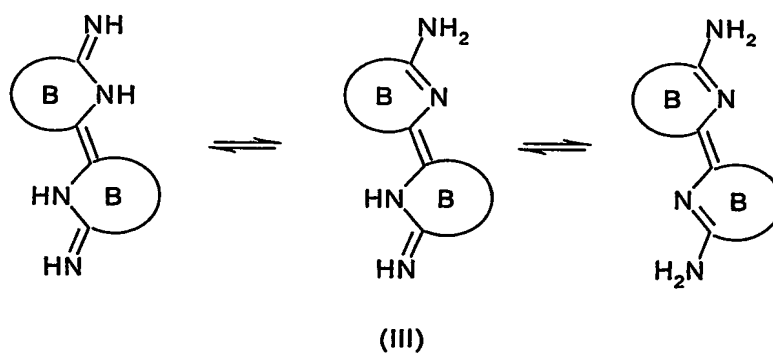
- 20 5) Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass R₅ und R₆ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Cl, Br, C₁-C₁₈-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₀-Aryl, Benzyl, Pyridyl, Pyrrol, Thienyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyrimidyl, C₁-C₁₈-Alkoxy, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₁-C₁₈-Alkylthio, C₆-C₁₀-Arylthio, C₁-C₁₈-Alkylamino, C₆-C₁₀-Arylamino, Di(C₁-C₁₈-alkyl)-amino, C₁-C₁₈-Alkyl-C₆-C₁₀-aryl-amino, Di(C₆-C₁₀-aryl)-amino, SO₃H, C₁-C₁₈-Alkoxysulfonyl, C₁-C₁₈-Alkylsulfonyl oder Di(C₁-C₁₈-alkyl)-aminosulfonyl bedeuten.

- 25 6) Verbindung der Formel (2) oder (3) gemäß Anspruch 3, 4 oder 5



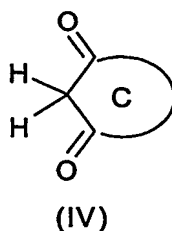
5

7) Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (III),



10

mit mindestens 2 Molequivalenten einer cyclischen Verbindung der Formel (IV) kondensiert



- 8) Verwendung einer Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 zum Einfärben oder Pigmentieren von organischen oder anorganischen, hoch- oder niedermolekularen, insbesondere hochmolekularen organischen Materialien.
- 9) Verwendung nach Anspruch 8 als Farbmittel in Anstrichfarben auf öliger oder wässriger Grundlage, in Lacken, Tarnfarben, zum Spinnfärben, zum Massefärben oder Pigmentieren von Kunststoffen, in Druckfarben, in der Papiermassefärbung, für Saatgut, Pulverlacke, zur Herstellung von Tinten, Ink-Jet Tinten auf wässriger oder nichtwässriger Basis, Mikroemulsionstinten und Tinten, die nach dem Hot-melt Verfahren arbeiten.
- 10) Verwendung nach Anspruch 8 als Farbmittel für elektrophotographische Toner und Entwickler, für Farbfilter, für elektronische Tinten, sowie in optischen Schichten für die optische Datenspeicherung.
- 11) Zusammensetzung, enthaltend ein organisches oder anorganisches, hochmolekulares oder niedermolekulares Material und eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 in einer Menge von 0,005 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das organische oder anorganische Material.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/14201

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09B7/00 C09B57/04 C07D403/14 C07D209/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09B C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2 254 354 A (HERBERT DAVIES JOHN STANLEY) 2 September 1941 (1941-09-02) cited in the application the whole document	1-11
Y	EP 0 190 692 A (BASF AG) 13 August 1986 (1986-08-13) abstract; example 49	1-11
A	EP 0 101 954 A (BAYER AG) 7 March 1984 (1984-03-07) abstract page 4, line 1 - line 10	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 Apr11 2004

Date of mailing of the international search report

07/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dauksch, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/14201

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2254354	A	02-09-1941	NONE	
EP 0190692	A	13-08-1986	DE 3503776 A1	14-08-1986
			DE 3666044 D1	09-11-1989
			EP 0190692 A2	13-08-1986
			JP 1972053 C	27-09-1995
			JP 7000747 B	11-01-1995
			JP 61183359 A	16-08-1986
			US 4707548 A	17-11-1987
EP 0101954	A	07-03-1984	DE 3229733 A1	16-02-1984
			DE 3364376 D1	07-08-1986
			EP 0101954 A1	07-03-1984
			JP 59047262 A	16-03-1984
			US 4564680 A	14-01-1986

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/14201

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09B7/00 C09B57/04 C07D403/14 C07D209/44

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09B C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2 254 354 A (HERBERT DAVIES JOHN STANLEY) 2. September 1941 (1941-09-02) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-11
Y	EP 0 190 692 A (BASF AG) 13. August 1986 (1986-08-13) Zusammenfassung; Beispiel 49	1-11
A	EP 0 101 954 A (BAYER AG) 7. März 1984 (1984-03-07) Zusammenfassung Seite 4, Zeile 1 - Zeile 10	1-11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. April 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/05/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Dauksch, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/14201

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2254354	A	02-09-1941	KEINE		
EP 0190692	A	13-08-1986	DE	3503776 A1	14-08-1986
			DE	3666044 D1	09-11-1989
			EP	0190692 A2	13-08-1986
			JP	1972053 C	27-09-1995
			JP	7000747 B	11-01-1995
			JP	61183359 A	16-08-1986
			US	4707548 A	17-11-1987
EP 0101954	A	07-03-1984	DE	3229733 A1	16-02-1984
			DE	3364376 D1	07-08-1986
			EP	0101954 A1	07-03-1984
			JP	59047262 A	16-03-1984
			US	4564680 A	14-01-1986